

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Problem Image Mailbox.**

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

AF

PUBLICATION NUMBER : 11135004  
PUBLICATION DATE : 21-05-99

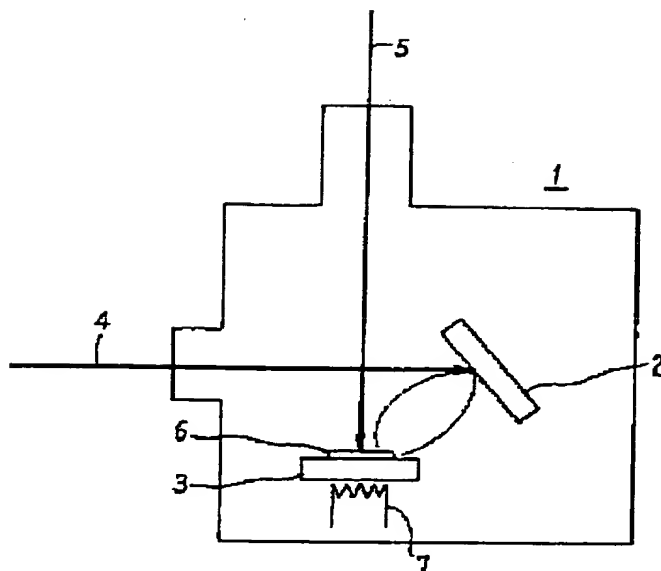
APPLICATION DATE : 28-10-97  
APPLICATION NUMBER : 09295376

APPLICANT : NIPPON HOSO KYOKAI <NHK>;

INVENTOR : ONISHI HIROYUKI;

INT.CL. : H01J 9/02 C30B 29/04 H01J 1/30

TITLE : DIAMOND COLD CATHODE  
MANUFACTURING DEVICE



**ABSTRACT :** PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a device for manufacturing a polycrystalline diamond cold cathode at a low temperature having an excellent electron emission characteristic.

**SOLUTION:** A cold cathode having a surface coated with polycrystalline diamond or a diamond-like carbon coating is manufactured through a diamond cold cathode manufacturing device. The manufacturing device is provided with a cold cathode deposited substrate 3 placed in a reaction furnace 1 and to be deposited with the polycrystalline diamond or the diamond-like carbon coating, and a graphite target 2 placed in the vicinity of the deposited substrate in the reaction furnace and for supplying the polycrystalline diamond or the diamond-like carbon coating to the deposited substrate by laser ablation. The device is further provided with a laser supply source 4 for irradiation of a laser excimer pulse beam onto the target, and an X-ray supply source 5 for irradiation of the X-ray onto the deposited coating simultaneously with the laser pulse beam irradiation.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-135004

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月21日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
H 0 1 J 9/02  
C 3 0 B 29/04  
H 0 1 J 1/30

識別記号

F I

H 0 1 J 9/02  
C 3 0 B 29/04  
H 0 1 J 1/30

B  
W  
A

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平9-295376

(22) 出願日 平成9年(1997)10月28日

(71) 出願人 000004352

日本放送協会  
東京都渋谷区神南2丁目2番1号

(72) 発明者 佐藤 史郎

東京都世田谷区砧1丁目10番11号 日本放  
送協会 放送技術研究所内

(72) 発明者 斎藤 信雄

東京都世田谷区砧1丁目10番11号 日本放  
送協会 放送技術研究所内

(72) 発明者 平野 喜之

東京都世田谷区砧1丁目10番11号 日本放  
送協会 放送技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 杉村 暁秀 (外 8 名)

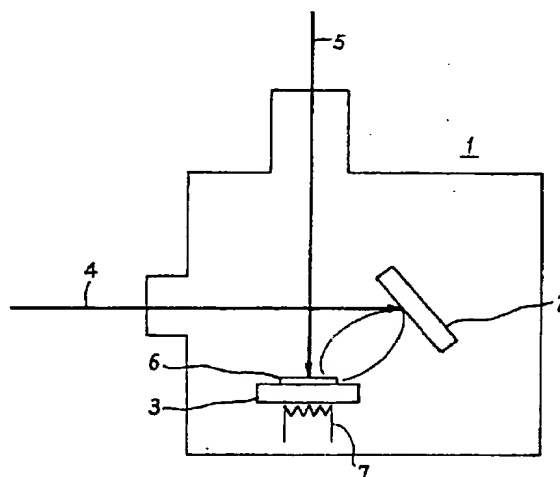
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ダイヤモンド冷陰極作製装置

(57) 【要約】

【課題】 電子放出特性の良好な多結晶ダイヤモンド冷陰極を低温で作製する装置を提供する。

【解決手段】 多結晶ダイヤモンドまたはダイヤモンド状炭素被膜で表面が被覆された冷陰極を作製するダイヤモンド冷陰極作製装置において、該作製装置が：反応炉(1)中に載置され、前記多結晶ダイヤモンドまたはダイヤモンド状炭素被膜が堆積されるべき冷陰極被堆積基板(3)と；反応炉中で前記被堆積基板の近傍に置かれ、レーザアブレーションによりその被堆積基板に前記多結晶ダイヤモンドまたはダイヤモンド状炭素被膜を供給するためのグラファイトターゲット(2)と；該ターゲットにエキシマレーザパルス光を照射するためのレーザ供給源(4)と；前記堆積される被膜に前記レーザパルス光の照射と同時にX線を照射するためのX線供給源(5)とを具備する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 多結晶ダイヤモンドまたはダイヤモンド状炭素被膜で表面が被覆された冷陰極を作製するダイヤモンド冷陰極作製装置において、

該作製装置が：反応炉中に載置され、前記多結晶ダイヤモンドまたはダイヤモンド状炭素被膜が堆積されるべき冷陰極被堆積基板と；反応炉中で前記被堆積基板の近傍に置かれ、レーザアブレーションによりその被堆積基板に前記多結晶ダイヤモンドまたはダイヤモンド状炭素被膜を供給するためのグラファイトターゲットと；該ターゲットにエキシマレーザパルス光を照射するためのレーザ供給源と；前記堆積される被膜に前記レーザパルス光の照射と同時にX線を照射するためのX線供給源とを具備したことを特徴とするダイヤモンド冷陰極作製装置。

【請求項2】 前記X線がシンクロトン放射光で得られ、そのエネルギーが炭素原子の内殻電子の束縛エネルギー以上のエネルギーを有することを特徴とする請求項1記載のダイヤモンド冷陰極作製装置。

【請求項3】 前記被堆積基板に被膜が堆積される時に基板を補助的に加熱または冷却するための、加熱手段または冷却手段を具備することを特徴とする請求項1または2記載のダイヤモンド冷陰極作製装置。

【請求項4】 前記堆積される被膜にX線を照射すると同時に、さらに補助的にレーザ光またはイオンビームを照射するための、補助レーザ光供給源または補助イオンビーム供給源を具備することを特徴とする請求項1から3いずれか記載のダイヤモンド冷陰極作製装置。

【請求項5】 前記堆積される被膜に電氣的に活性な不純物原子を添加するための、ドーピングガス供給源を具備することを特徴とする請求項1から4いずれか記載のダイヤモンド冷陰極作製装置。

【請求項6】 照射される前記X線のビームを絞ったり、マスクを用いて前記被堆積基板を局所的に被覆して、前記堆積される被膜に空間的選択的な処理を行う選択手段を具備することを特徴とする請求項1から5いずれか記載のダイヤモンド冷陰極作製装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、加熱することなく電子を放出する電子源（冷陰極といわれている）において、良好な電子放出特性を得るための冷陰極作製装置に関するものである。冷陰極は、蛍光体と組み合わせてディスプレイに、光導電膜と組み合わせて撮像装置に適用される他、超高周波素子や磁気センサなどさまざまな方面での応用が考えられる。

## 【0002】

【従来の技術】これまで冷陰極材料としては、主としてモリブデン（Mo）やニッケル（Ni）などの高融点金属やシリコンが用いられてきた。しかし、ダイヤモンドは化学的に安定であり、高硬度であるばかりでなく、負

性電子親和力特性をもつので冷陰極材料として有望である。通常ダイヤモンド結晶は $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2$ などの水素炭化物やCOなどを原料として、化学気相法（CVD：Chemical Vapor Deposition）などで基板に成長が行なわれている。これらの場合、基板温度をおよそ800℃以上の高温にもたらして、上記原料を分解して基板上にダイヤモンド結晶を堆積することを特徴とする。

【0003】熱陰極のように加熱することなく電子を放出する冷陰極に多結晶ダイヤモンド、あるいはダイヤモンド状炭素を用いる場合には、あらかじめモリブデン（Mo）などの高融点金属やシリコンなどで尖鋭な先端を有する陰極と、絶縁物を介してその陰極を取り囲むゲート電極から成る冷陰極（この種の冷陰極を通常Spindt型と呼んでいる）を作製しておき、その陰極の上方から上記のCVD法で前記被膜を作製して陰極先端をコーティングすることが行なわれている。また、シリコンなどの基板にピラミット型の凹みを作製しておいて、これにCVD法で前記被膜を堆積し、その後基板を除去する方法も試みられている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】こうしたCVD法でも上述のように基板冷陰極を800℃以上の高温にもたす必要があり、しかも、表面層は多量の欠陥を含んだ状態か非晶質層になっているとの報告がある。冷陰極の特性は表面層の状態に大きく左右されるので、このような表面層の構造は好ましくない。

【0005】一方、低温の作製法として、尖鋭な形状をもたない薄膜型の冷陰極作製には、グラファイトターゲットに強力なレーザ光を照射して炭素原子や分子、イオン、クラスタなどを蒸発させ基板に堆積させるレーザアブレーション法も研究されている。照射するレーザ光にはArF（波長193nm）、KrF（波長256nm）などのエキシマレーザパルスが用いられる。ただし、この方法で作製できるダイヤモンド結晶のサイズは非常に小さく、低品質のダイヤモンド状炭素被膜になっているとの報告もある。このような被膜はダイヤモンド結晶成分の割合が小さいので冷陰極として十分な性能が得られない。

【0006】レーザアブレーション法で、良質のサイズの大い結晶が育成できない理由は、1）常圧ではダイヤモンド相よりグラファイト相の方が安定相であるので、パルスレーザアブレーション法で作製中にグラファイト相が出現し、これがダイヤモンド結晶表面を覆うことによりダイヤモンド相成長を阻害する。2）ダイヤモンド結晶の成長には高エネルギーのイオンが必要であるが、レーザアブレーションでは低エネルギーのイオンや中性分子など、結晶の育成に不要な粒子も多量に基板に付着するのでダイヤモンド相のみの成長が妨げられることなどによると考えられる。

【0007】そこで本発明の目的は、前記不要なグラフ

ファイト相の堆積を抑え、前記高エネルギーイオンの割合を大きくしてダイヤモンド相成長の促進されるダイヤモンド冷陰極作製装置を提供せんとするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】この目的を達成するため、本発明ダイヤモンド冷陰極作製装置は、多結晶ダイヤモンドまたはダイヤモンド状炭素被膜で表面が被覆された冷陰極を作製するダイヤモンド冷陰極作製装置において、該作製装置が：反応炉中に載置され、前記多結晶ダイヤモンドまたはダイヤモンド状炭素被膜が堆積されるべき冷陰極被堆積基板と；反応炉中で前記被堆積基板の近傍に置かれ、レーザアブレーションによりその被堆積基板に前記多結晶ダイヤモンドまたはダイヤモンド状炭素被膜を供給するためのグラファイトターゲットと；該ターゲットにエキシマレーザパルス光を照射するためのレーザ供給源と；前記堆積される被膜に前記レーザパルス光の照射と同時にX線を照射するためのX線供給源とを具備したことを特徴とするものである。

【0009】また、本発明の好適な実施態様は、前記X線がシンクロトン放射光で得られ、そのエネルギーが炭素原子の内殻電子の束縛エネルギー以上のエネルギーを有することを特徴とするものである。

【0010】さらに、好適な実施態様は、前記被堆積基板に被膜が堆積される時に基板を補助的に加熱または冷却するための、加熱手段または冷却手段を具備することを特徴とするものである。

【0011】またさらに、好適な実施態様は、前記堆積される被膜にX線を照射すると同時に、さらに補助的にレーザ光またはイオンビームを照射するための、補助レーザ光供給源または補助イオンビーム供給源を具備することを特徴とするものである。

【0012】また、好適な実施態様は、前記堆積される被膜に電氣的に活性な不純物原子を添加するための、ドーピングガス供給源を具備することを特徴とするものである。

【0013】またさらに、好適な実施態様は、照射される前記X線のビームを絞ったり、マスクを用いて前記被堆積基板を局所的に被覆して、前記堆積される被膜に空間的選択的な処理を行う選択手段を具備することを特徴とするものである。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明作製装置によれば不要なグラファイト相の堆積を抑え、高エネルギーイオンの割合を大きくしてダイヤモンド相成長の促進をはかるので、良質のダイヤモンド冷陰極が作製できる。

【0015】レーザアブレーション中に堆積被膜表面に対して照射を行うX線エネルギーは、炭素の内殻電子の束縛エネルギー以上に選ぶのが好適である。また高輝度のX線を照射するためシンクロトン放射光を用いるのが効果的である。この場合X線フォトン役割は以下の通りで

ある。アブレーションで生成する低エネルギーの分子やクラスター、イオンにX線フォトンが吸収されて内殻電子が励起されると、オージェ過程を経て炭素多価イオンが生成され、クローン爆発によってこれら多価イオンが飛散し基板に達する。また基板表面に付着した分子やクラスターもX線フォトン吸収すると同様に多価イオンとなる。多価イオンは高いポテンシャルエネルギーを有しているので、多価イオン自身が高い拡散係数をもつだけでなく、隣接する原子や分子との間で電荷の移動が起り、それら多数の原子をさらにイオン化してダイヤモンド相の成長を活性化する作用があると考えられる。

【0016】図1はダイヤモンド的結合とグラファイト的結合が混在するダイヤモンド状炭素膜に放射光X線（およそ4keV以上のエネルギーをもつフォトン）を照射した場合の照射時間と膜中のダイヤモンド的結合の割合の関係を示す。ダイヤモンド結合の割合は、被膜のレーザラマン分光スペクトルで、Gピーク（ $1600\text{ cm}^{-1}$ 付近に中心をもつピーク）とDピーク（ $1350\text{ cm}^{-1}$ 付近に中心をもつブロードなピーク）の強度比から推定したものである。この比が小さいほどダイヤモンド的結合の割合が大きい。

【0017】図から、照射時間の増加に伴ってダイヤモンド的結合は増加し、 $10^2$ 秒程度の照射で飽和する傾向にある。さらに高輝度X線を照射した場合の値を△印で示す。同じ照射時間でも○印、□印に比べて大きくダイヤモンド的結合が増加することがわかる。すなわち、これらの結果は、本発明のX線の照射がダイヤモンド結晶成長促進に効果があることを裏付けている。

【0018】さらに図1で破線は放射光X線照射前のラマンピークの強度比を示し、□印、○印はともに放射光X線照射時のラマンピークの強度比で、□印は被堆積基板の温度が常温、○印は液体窒素温度時のデータである。基板温度の効果はこの範囲ではあまり顕著ではなく、液体窒素温度時に幾分効果があるかなという程度である。

【0019】

【実施例】以下添付図面を参照し実施例により本発明ダイヤモンド冷陰極作製装置の実施態様をより具体的に説明する。図2に本発明に係る基本的な構成略線図を示す。反応炉1中にグラファイトターゲット2と被堆積基板3を通常のレーザアブレーションのように配置する。エキシマレーザ光のパルス光4はグラファイトターゲット2表面に入射して通常のアブレーションを行う。一方X線ビーム5は被堆積基板上に堆積する被膜6を照射するように入射する。被膜6を大面積化する場合には基板を走査することもできるし、必要に応じて基板加熱用ヒータ7により被堆積基板3を補助的に加熱することもできる。

【0020】図3は尖鋭な先端をもつ多結晶ダイヤモンド冷陰極を作製する場合の、その被堆積基板3の部分拡

大図を示す。その他の作製装置部分の構成は全く図2のそれと同じである。あらかじめ金属などで尖鋭先端をもつ陰極11とそれを取囲むゲート電極12を両者の間に絶縁物13を介して作製しておく（この種の冷陰極はspindt型と呼ばれている）。このあらかじめ形成した冷陰極に上方からアブレーション4を行うと同時にX線照射5を行う。アブレーションを行う際には陰極にバイアス電圧14を印加して陰極部に選択的にダイヤモンドが成長するようにしても良い。

【0021】図4は冷陰極アレイを作製する場合、その被堆積基板3の部分拡大図を示す。この場合もその他の作製装置部分の構成は全く図2のそれと同じである。はじめ図4(a)のように照射X線ビーム5を絞って、被堆積被膜21を局部的に照射して、微小X線の照射により低抵抗のダイヤモンド化した部分22とX線が照射されなかったためダイヤモンド化せず高抵抗ダイヤモンド状炭素のまま残された部分23とを作り、部分22のみから電子放出が起こるようにし、この照射領域の近傍に図4(b)のようにゲート電極24を作製し、被膜21とゲート電極24の間に電圧を印加して電子を局部的に放出させる。X線ビームの局所的な照射は、上記のように絞ることの他X線に対して吸収の大きい材料で作製したマスクを用いても良い。

【0022】図5は、不純物を添加する場合の実施例である。冷陰極としてのダイヤモンドには、負性電子親和力特性が期待されている。この特性を生かすには低抵抗のn型ダイヤモンドを作製する必要がある。そこで図のように窒素ラジカル8を基板表面近傍に導入してレーザアブレーションを行う。これにより、被膜堆積と同時にn型不純物としての窒素を添加する。

【0023】以上本発明装置をいくつかの実施例により具体的に説明してきたが、本発明はこれら実施例に限定されることなく、発明の要旨内で各種の変形、変更の可能なことは自明であろう。

# \*【0024】

【発明の効果】本発明により、低温で良質の結晶からなるダイヤモンド冷陰極を作製できる。さらに、X線照射を局所的に行うことにより、冷陰極アレイを作製することもできる。本発明によるダイヤモンド作製装置は、冷陰極だけではなく、FETなどその他の電子デバイスや、ダイヤモンド膜によるコーティング技術にも応用できる。

## 【図面の簡単な説明】

10 【図1】被膜にX線を照射した場合の、照射時間と膜中のダイヤモンド的結合の割合の関係を示す図。

【図2】本発明装置実施例に係る基本的な構成略線図。

【図3】本発明の他の態様を説明するためのその被堆積基板の部分拡大図。

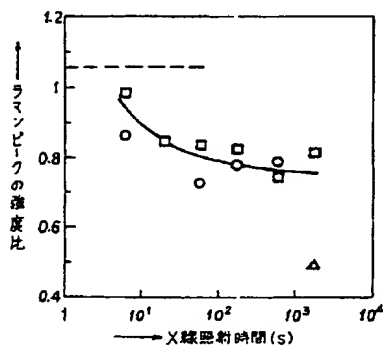
【図4】本発明のさらに別の態様を説明するためのその被堆積基板の部分拡大図。

【図5】本発明のさらに別の態様を説明するための装置の構成略線図。

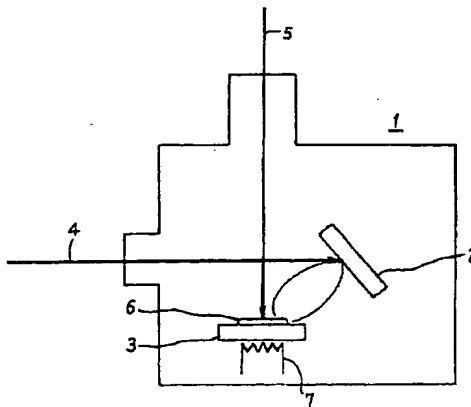
## 【符号の説明】

- |        |             |
|--------|-------------|
| 1      | 反応炉         |
| 2      | グラファイトターゲット |
| 3      | 被堆積基板       |
| 4      | エキシマレーザ光パルス |
| 5      | X線ビーム       |
| 6      | 被膜          |
| 7      | 基板加熱用ヒータ    |
| 8      | 窒素ラジカルビーム   |
| 11     | 陰極          |
| 12, 24 | ゲート電極       |
| 13     | 絶縁膜         |
| 14     | バイアス電圧      |
| 21     | 被堆積被膜       |
| 22     | 微小X線の照射部    |
| 23     | X線の非照射部     |

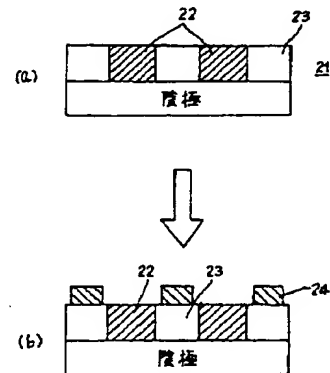
【図1】



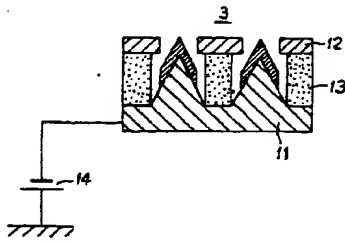
【図2】



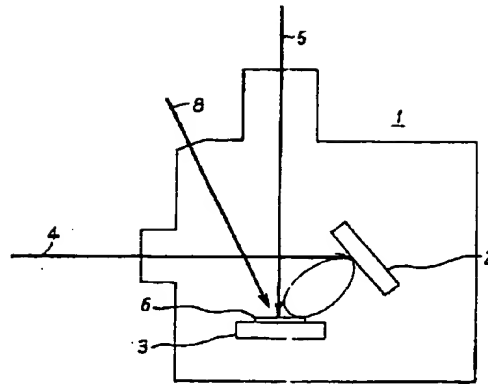
【図4】



【図3】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 大西 弘幸  
東京都世田谷区砧1丁目10番11号 日本放  
送協会 放送技術研究所内